

University of Groningen

Multifunctional catalytic systems for the conversion of glycerol to lactates

Tang, Zhenchen

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2019

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Tang, Z. (2019). *Multifunctional catalytic systems for the conversion of glycerol to lactates*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Biomassa van plantaardige oorsprong is de belangrijkste hernieuwbare bron van koolstof als alternatief voor de uitputtende fossiele bronnen, en daarom heeft het in de laatste decennia aanzienlijke aandacht ontvangen. Van de biobased producten is biodiesel een van de meest belangrijke. Biodiesel wordt gemaakt in een transesterificatie proces, waarin glycerol het grootste bijproduct is. De conversie van glycerol naar nuttige chemicaliën met behulp van heterogene katalysatoren is daarom een belangrijk onderzoeksonderwerp dat de afgelopen jaren steeds meer aandacht heeft gekregen. Dit PhD project was gefocust op het ontwerp en de ontwikkeling van verbeterde katalysatoren voor de conversie van glycerol in melkzuur en lactaten. In **Hoofdstuk 1** worden de verschillende reactiepaden voor de conversie van glycerol in waardevolle chemicaliën besproken met betrekking op het ontwerp van de katalysator en de optimalisatie van het katalytische proces. Een van de meest belovende reactiepaden is de conversie van glycerol in melkzuur of alkyl lactaten. Deze meerstaps reactie vereist de combinatie van twee typen katalytische sites: metalen sites voor de oxidatieve dehydrogenatie, en zure (of basische) sites voor de omlegging stap. In het onderzoek dat heeft geleid tot deze PhD thesis zijn een aantal verschillende katalytische systemen ontworpen en geoptimaliseerd voor de conversie van glycerol naar methyllactaat of melkzuur met hoge activiteit en selectiviteit.

In het eerste deel van deze thesis zijn katalysatoren die Au en eventueel andere edelmetalen bevatten gecombineerd met de vaste zuur katalysator Sn-MCM-41-XS. Deze katalysatoren zijn ontwikkeld, gesynthetiseerd en getest voor de meerstaps synthese van methyllactaat uit glycerol zonder de toevoeging van een base. In **Hoofdstuk 2** is beschreven dat het beste katalytische systeem, welke bestaat uit een fysiek mengsel van Au/CuO en Sn-MCM-41-XS, een hogere opbrengst behaalt vergeleken met Au/Sn-MCM-41-XS en met systemen waarin Au ondersteund wordt door andere metaal oxiden. De katalysator haalde een 66% selectiviteit naar methyl lactaat bij een 96% glycerol conversie na 10.5 uur reactie. FT-IR karakterisering van de adsorptie van CO en ethanol gaf aan dat metalen Au nano-deeltjes de actieve sites zijn voor oxidatie. De karakterisering suggereerde verder dat de relatief zwakke interactie tussen Au/CuO en de tussenproducten uit de reactie gunstig was voor hun desorptie en de hierop volgende omlegging met behulp van Sn-MCM-41-XS. Het katalytische systeem gebaseerd op Au/CuO was verder geoptimaliseerd door het finetunen van de grootte van de goud nano-

deeltjes die ondersteund worden door CuO. Deze optimalisatie is bereikt door het materiaal te maken met verschillende goud ladingen en door het variëren van de thermische behandeling. De optimale balans tussen activiteit en selectiviteit was gevonden voor een gemiddelde deeltjesgrootte van 3 nm. Daarnaast is de geschiktheid van Sn-MCM-41-XS als vaste zure katalysator bevestigd door zijn superieure selectiviteit vergeleken met zeoliet USY in de omlegging stap van de triosen naar methyllactaat. Bovendien vertoont het Au/CuO – Sn-MCM-41-XS systeem een uitstekende herbruikbaarheid door het toepassen van een simpele was stap of door een milde thermische behandeling op 200°C. Deze resultaten zijn van praktisch belang door de conversie van een biobased platform molecuul als glycerol in een waardevol product als methyl lactaat.

De observatie dat het fysieke mengsel van ondersteunde Au katalysatoren en het vaste zuur Sn-MCM-41-XS beter werkte dan de katalysator waarin de Au nano-deeltjes direct ondersteund worden door Sn-MCM-41-XS heeft geleid tot verder onderzoek naar de modificatie van de Au gebaseerde metalen sites en naar de ondersteuning voor de Au nano-deeltjes. Dit onderzoek is beschreven in **Hoofdstuk 3**. Een serie van multifunctionele heterogene katalytische systemen bestaande uit (i) bimetalen Au-Pd nano-deeltjes ondersteund door (gefunctionaliseerde) CNTs en (ii) Sn-MCM-41-XS, was voor het eerst gebruikt voor de conversie van glycerol naar methyllactaat in een base-vrije one-pot-reactie. Van deze materialen was de beste prestatie bereikt door het katalytische systeem waarin CNTs gefunctionaliseerd door HNO₃-H₂SO₄ werd gebruikt. Hiermee was een methyllactaat opbrengst van 85% bij een glycerol conversie van 96% bereikt, wat tot nu toe de beste katalytische prestatie is die is gerapporteerd in de literatuur voor systemen die geen base gebruiken. Het gebruik van bimetalen Au-Pd nano-deeltjes leidde tot een hogere activiteit dan het mono-metalen systeem (dan wel Au of Pd alleen), wat aantoont dat er een synergie is tussen Au en Pd. De geobserveerde katalytische trends kunnen worden gerationaliseerd op basis van een karakterisatie studie, die de interactie tussen Au en Pd benadrukte, evenals de kleine deeltjesgrootte, en de hoge graad van functionalisatie van de CNTs met zure groepen door de HNO₃-H₂SO₄ behandeling. De functionalisatie van de CNTs is cruciaal voor de uiteindelijke katalytische activiteit omdat het leidde tot: (i) verbeterde interactie tussen de Au-Pd nano-deeltjes en het CNTs oppervlak en daardoor zorgde voor een kleine deeltjesgrootte (gemiddelde grootte = 3.5 nm); (ii) aanwezigheid van Brønsted zure sites die de dehydratatie van de triose tussenproducten naar pyruvisch aldehyde bevorderde; (iii) verbeterde dispersie van het AuPd/CNTs-NS materiaal in het polaire reactie medium. Een kinetische studie onthulde dat de reactie eerste orde is met betrekking tot glycerol, en de initiële

oxidatie van glycerol is geïdentificeerd als de snelheidsbepalende stap. Daarnaast was de rol van de bijproducten (carbonsuren en esters) onderzocht als mogelijke inhibitors voor de actieve sites. Hieruit bleek dat de aanwezigheid van carbonzuur een negatieve invloed heeft op de katalytische activiteit. De uitstekende herbruikbaarheid van het katalytische systeem bestaande uit AuPd/CNTs-NS en Sn-MCM-41-XS was bewezen door het behoud van de originele activiteit in 5 opeenvolgende batch recycle experimenten. Onze strategie om een materiaal dat de katalysator voor de oxidatie van glycerol draagt (AuPd/CNTs-NS) te combineren met een katalysator die de actieve sites voor de opvolgende omlegging van de triose tussenproducten in het gewenste lactaat product (Sn-MCM-41-XS) bleek succesvol in het behalen van onovertroffen katalytische presentatie.

Het doel van het tweede deel van deze thesis was om gebruik te maken van de waterstof dat is vrijgekomen bij de conversie van glycerol naar melkzuur. Hiervoor was een reactie systeem ontworpen voor de transfer hydrogenatie tussen glycerol en een H₂ acceptant met het doel om melkzuur én een gehydrogeneerd product te produceren. In **Hoofdstuk 4** is een katalytisch systeem gemaakt waarin Pt ondersteund wordt door ZrO₂. Dit systeem, waarin de Pt zeer goed verspreid is op ZrO₂, is getest voor de transfer hydrogenatie van glycerol naar cyclohexeen in een one-pot batch reactie waarbij melkzuur en cyclohexaan zijn verkregen als producten. Met behulp van een natte impregnatie methode en een calcinatie met ZrO₂ is atomair verspreid Pt (oxidatietoestand Pd²⁺ en Pd⁴⁺) bereid. De actieve sites voor de transfer hydrogenatie zijn metalen Pt nano-deeltjes welke zijn verkregen door het reduceren van de atomair verspreide Pt deeltjes (Pt²⁺ en Pt⁴⁺). Een studie naar de condities voor de calcinatie en reductie van de Pt/ZrO₂ katalysatoren liet zien dat een zorgvuldig afgestemde calcinatie en reductie temperatuur (respectievelijk 550°C en 250°C) cruciaal is voor het verkrijgen van extra kleine metalen Pt nano-deeltjes. De 2Pt/ZrO₂-550-R250 katalysator vertoont een hoge activiteit (96% glycerol conversie) en selectiviteit naar melkzuur (99%) bij een reactie op 160°C, 4.5h onder stikstof atmosfeer. Bij deze reactie werd ook een selectiviteit van 36% behaald in de transfer hydrogenatie van glycerol naar cyclohexaan. Om de reactie te laten verlopen bleek het toevoegen van NaOH cruciaal. Dit is waarschijnlijk gerelateerd aan zowel de initiële dehydrogenatie stap van glycerol als aan de reactie met melkzuur om de evenwicht concentraties naar rechts te verschuiven. De herbruikbaarheid was getest met behulp van batch recycle experimenten, welke lieten zien dat de katalysator geleidelijk activiteit verliest. Met behulp van TEM afbeeldingen is bewezen dat dit te wijten is aan de aggregatie van Pt nano-deeltjes.

Om dit katalytische transfer hydrogenatie systeem verder te optimaliseren waren bimetalen Ni-Co katalysators ondersteund door CeO₂ bereid en getest, wat leidde tot vergelijkbare katalytische presentatie, hogere stabiliteit en veel lagere kosten (**Hoofdstuk 5**). De introductie van Co in de katalysator was cruciaal om goed verspreide bimetalen Ni-Co nano-deeltjes op CeO₂ te verkrijgen, wat vervolgens heeft geleid tot een verhoogde activiteit voor de bimetalen katalysator vergeleken met de monometalen Ni of Co katalysators. De bimetalen 10NiCo/CeO₂ katalysator toonde erg hoge activiteit (91% glycerol conversie) en selectiviteit naar melkzuur (94%) op 160°C, 4.5h onder N₂ atmosfeer. Verschillende H₂ acceptoren (levulinezuur, benzeen, nitrobenzeen, deceen en cyclohexeen) zijn *in-situ* gehydrogeneerd met de waterstof van glycerol wat resulteerde in verschillende nuttige producten. De herbruikbaarheid was getest met behulp van batch recycle experimenten, die een gering verlies van katalytische activiteit lieten zien, wat waarschijnlijk komt door uitloging van actieve componenten.

In conclusie, deze PhD thesis laat twee verschillende katalytische systemen zien met verbeterde katalysatoren om dan wel alkylactaat of melkzuur te verkrijgen van glycerol. Naast de erg hoge opbrengsten van methyllactaat (85%) of melkzuur (96%) die hier zijn bereikt, onderstreept dit werk de relevantie van een rationeel ontwerp van katalysatoren. Verder laat dit werk verbeterde katalytische resultaten voor de opwaardering van biobased glycerol zien in combinatie met het begrip van de relatie tussen de fysisch-chemische eigenschappen van de katalysator en zijn prestatie.